

RESIN FILM

Patent Number: JP2000327805
Publication date: 2000-11-28
Inventor(s): SUZUKI NORIYUKI; NOMA TOMOYA
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000327805
Application Number: JP19990137491 19990518
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J5/18; C08K3/34; C08L67/00; C08L69/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve barrier properties without causing discoloration and spoiling transparency by setting the ratio of a swellable laminar silicate salt having a diameter of a circle, having an equivalent area to that of the salt, of a specific value or less among swellable laminar silicate salts contained in a resin film to a specific value or more.

SOLUTION: There is provided a resin film formed from a resin composition comprising 100 pts.wt. of a polyester resin and/or a polycarbonate resin having incorporated therein 0.001-12 pts.wt. of a swellable laminar silicate salt containing at least 30 wt.% of that having a diameter of a circle, having an equivalent area thereto, of not more than 2,000 \AA in such an amount that the number of particles dispersed is at least 40/100 μm^2 . The aspect ratio of the swellable laminar silicate salt in the resin film is 10-300 and the average thickness of the layer is not more than 300 \AA . As the swellable laminar silicate salt can be employed montmorillonite, bentonite or the like. This resin composition is obtained by preparing a swellable laminar silicate salt-water dispersion containing the swellable laminar silicate salt and water, mixing this dispersion with a polymerizable prepolymer such as a polyester resin or the like and then polymerizing the polymerizable prepolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327805

(P2000-327805A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 5/18 | C F D | C 0 8 J 5/18 | C F D 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 K 3/34 | | C 0 8 K 3/34 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 67/00 | | C 0 8 L 67/00 | |
| 69/00 | | 69/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-137491

(22) 出願日 平成11年5月18日 (1999.5.18)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 鈴木 紀之

大阪府摂津市烏飼西5-5-32-B504

(72) 発明者 野間 智也

大阪府摂津市烏飼西5-2-23-B306

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】 着色の心配が無く、かつ透明性など元々備えている特性を損なわずに、ポリエステル樹脂フィルムやポリカーボネート樹脂フィルムのバリア性を改良すること。

【解決手段】 ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、樹脂フィルム中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径 [D] が2000 Å以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が30%以上である、樹脂フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、樹脂フィルム中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径〔D〕が2000Å以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が30%以上である、樹脂フィルム。

【請求項2】 ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径〔D〕の平均値が3000Å以下である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径〔D〕の平均値が3000Å以下である、請求項1に記載の樹脂フィルム。

【請求項4】 ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、膨潤性層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂フィルムの面積100μm²中で分散する粒子数で定義される〔N〕値が40以上である、樹脂フィルム。

【請求項5】 樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、請求項1、2、3、または4に記載の樹脂フィルム。

【請求項6】 膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚が100Å以下である、請求項1、2、3、4、または5に記載の樹脂フィルム。

【請求項7】 膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚が300Å以下である、請求項1、2、3、4、5、または6に記載の樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂フィルムやビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート等のポリカーボネート樹脂フィルムは、機械的強度、寸法安定性、耐寒・耐熱性、高剛性、加工性、透明性などの優れた特性をバランス良く兼ね備えているため、磁気材料用途、電気材料用途などの工業材料として広く利用されている。近年、工業材料以外では、包装用フィルム材料として、食品・飲料包材用途、医療用滅菌包装材用途、医薬品包装材等、バリア材用途の展開が望まれている。しかしながら、ポリエステル樹脂フィルムやポリカーボネート樹脂フィルムは、酸素ガスバリア用途などのバリア材としては実用的に不十分であり、改善のための種々の検討

が試みられている。

【0003】例えば、塩化ビニリデン（PVDC）で表面を覆う方法（いわゆる、Kコート品）や特殊な酸化ケイ素やアルミナを蒸着する方法が挙げられる。しかしながら、近年の環境問題への関心の高まりや燃焼時の有毒ガス発生の問題から、Kコート品などの含塩素系材料は敬遠されつつある。また、酸化ケイ素やアルミナを蒸着する方法では、フィルムの特徴である透明性が損なわれたり、コストが高いという価格面での問題がある。

【0004】別の試みとしては、ポリエチレンイソフタレート系共重合体、テレフタル酸／イソフタル酸およびエチレングリコール／ジエチレングリコールの割合を特定した検討があるが、実用的に満足できるレベルでない。

【0005】その他の試みとしては、シラン系化合物などの有機金属化合物等が結合し、平均層厚が約50Å以下かつ最大層厚が約100Å以下である層状粒子等と樹脂マトリックスを含有する樹脂複合材料に関する発明（国際公開第95/06090パンフレット（1995）号、米国特許5514734号、国際公開第93/04118パンフレット（1993）、国際公開第93/11190パンフレット（1993））があり、具体的には、カプロラクタムが共重合されたイソシアネートプロピルトリエトキシシラン他が結合したモンモリロナイトおよびナイロン6からなるナイロン6系複合材料フィルムの水蒸気透過率が改善されている。しかしながら上記樹脂複合材料の製造条件によっては有機金属化合物に起因するフィルムの着色が起り、外観や透明性の点で問題が発生する場合がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、着色の心配が無く、かつ透明性など元々備えている特性を損なわずに、ポリエステル樹脂フィルムやポリカーボネート樹脂フィルムのバリア性を改良する技術は実質的に提供されていないのが現状であり、本発明の目的はこのような問題を解決することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、有機金属化合物等で処理をしない無処理の膨潤性層状ケイ酸塩を用い、元々薄板状の単位層が多数積層し、凝集体を形成して存在している膨潤性層状ケイ酸塩のμmレベルの粒子から層を分離劈開し、非常に多数の極微小なÅレベルの薄板状粒子に細分化し、それらをポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂中で個々独立に均一分散させる事により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明の第1は、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、樹脂フィルム中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積

円直径 [D] が 2000 Å 以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が 30% 以上である、樹脂フィルムに関する。

【0009】好ましい実施態様としては、膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 3000 Å 以下である、前記記載の樹脂フィルムに関する。

【0010】本発明の第2は、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 3000 Å 以下である、樹脂フィルムに関する。

【0011】本発明の第3は、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムであって、膨潤性層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂フィルムの面積 100 μm² 中で分散する粒子数で定義される [N] 値が 40 以上である、樹脂フィルムに関する。

【0012】好ましい実施態様としては、前記いずれか記載の樹脂フィルムにおいて、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10～300 である、樹脂フィルムに関する。

【0013】さらに好ましい実施態様としては、前記いずれか記載の樹脂フィルムにおいて、膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚が 1000 Å 以下である、樹脂フィルムに関する。

【0014】さらに好ましい実施態様としては、前記いずれか記載の樹脂フィルムにおいて、膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚が 300 Å 以下である、樹脂フィルムに関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意のポリエステル樹脂である。

【0016】前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が 80% 以上、さらには 90% 以上であることを意図し、上限は 100% である。

【0017】上記のジカルボン酸化合物のうち、芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジ

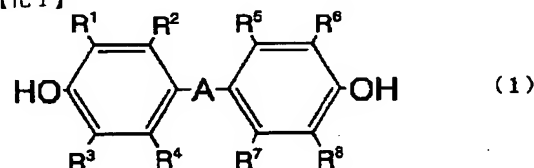
カルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0018】上記酸成分の中では、得られるポリエステル樹脂の結晶性や強度、機械的特性の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0019】また、上記のジオール化合物のうちグリコール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールや、下記一般式(1)：

【0020】

【化1】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数6～20のアルキリデン基、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はいずれも水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ異なっても良い。)で表されるビスフェノール化合物、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3, 5'-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェ

ニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド等が挙げられ、これらの置換体や誘導体もまた使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステル樹脂の機械的特性を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物(例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール)、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等(例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等)などを組み合わせて使用しても良い。

【0021】前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の強度、機械的特性等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0022】ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート、テレフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の反応から得られるポリアリレート(例えばユニチカ(株)製、商品名:Uポリマー)、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート(例えば、デュボン社製、商品名:アリロン)、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および/またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

【0023】上記のポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものと及び/または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0024】前記ポリエステル樹脂の中では、強度、機械的特性、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートならびにテレフタル酸及び/又はイソフタル酸およびビスフェノールAを用いた反応で得られるポリアリレートが好ましい。

【0025】ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した固有粘度が0.3~2.0(dl/g)のものが望ましい。固有粘度が0.3(dl/g)未満である場合、得られるフィルムの機械的特性や耐衝撃性が低く、また、2.0(dl/g)より大きい場合はフィルム化時の流動性が低下する。

【0026】本発明で用いられるポリカーボネート樹脂には特に限定はなく、ビスフェノール化合物とホスゲンとの反応、またはビスフェノール化合物と炭酸ジエステルとの反応により得られる従来公知の任意のポリカーボネート樹脂が使用され得る。

【0027】前記ビスフェノール化合物としては、上記一般式(1)で表される化合物の他に、難燃性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有するビスフェノールを共重合させたポリマーも使用され得る。これらビスフェノール化合物の置換体や誘導体もまた使用し得る。これらビスフェノール化合物は単独で用いても良く、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0028】また、炭酸ジエステル化合物としては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等のビスアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(3-メチルフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート等のビスアリールカーボネート等が挙げられる。

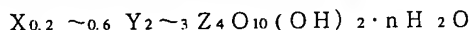
【0029】ポリカーボネート樹脂の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート樹脂、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ-1, 4-ジメチル型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート

ート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)ベンゼン等が挙げられる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用しても良い。

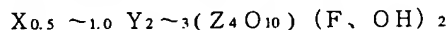
【0030】前記ポリカーボネート樹脂は単独で使用しても良く、また、構成成分やその比率が異なるもの及び(または)分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0031】前記ポリカーボネート樹脂の中では、強度や機械的特性およびコストの点から、ビスフェノールA型ポリカーボネートが好ましい。

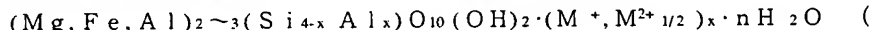
【0032】ポリカーボネート(PC)樹脂の粘度平均分子量(Mv)は、10000~200000であり、好ましくは20000~120000である。粘度平均分子量が10000未満である場合、得られる樹脂フィルムの強度が低下する傾向があり、また、200000より大きい場合、溶液流延時の流動性等の加工性に問題



(ただし、XはK、Na、1/2Ca、及び1/2Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、



(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム



4)

(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、x=0.6~0.9、n=3.5~5である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000~5000000Åである。

【0038】膨潤性層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

が生じる傾向がある。

【0033】尚、粘度平均分子量は測定温度25℃で求めたポリカーボネート樹脂のクロロホルム溶液等の極限粘度を、マーク-ハウインク-桜田(Mark-Houwink-Sakurada)の式に代入して計算する事により求められる。該式の各種係数は、ポリマーハンドブック第3改訂版ウィリー著(1989年)(Polymer Handbook 3rd Ed. Wiley, 1989)の7~23ページに記載されているものである。

【0034】本発明で用いられる膨潤性層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

【0035】前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(2)：

(2)

バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å~1000000Åである。

【0036】また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(3)：

(3)

型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。

【0037】上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(4)：

【0039】膨潤性層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの中では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られる樹脂フィルム中での分散性および樹脂フィルムの物性改善効果の点から好ましい。

【0040】本発明では、シラン系化合物などの有機金属化合物や有機オニウム塩等の膨潤剤で膨潤性層状ケイ酸塩を処理する必要がないため、それらによる着色の心配がない。

【0041】本発明の樹脂フィルムにおいて、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂から成る樹脂成分100重量部に対する膨潤性層状ケイ酸塩の配合量は、0.001～12重量部、好ましくは0.003～10重量部、より好ましくは0.005～8重量部である。膨潤性層状ケイ酸塩の配合量が0.001重量部未満であるとバリア性の改善効果が十分でない場合があり、12重量部をこえると透明性や表面性が損なわれる場合がある。

【0042】また、膨潤性層状ケイ酸塩に由来する樹脂フィルムの灰分率が、代表的には0.001～10重量%、好ましくは0.003～8重量%、より好ましくは0.005～6重量%と成るように調製される。灰分率が0.001重量部未満であるとバリア性の改善効果が十分でない場合があり、10重量%をこえると透明性や表面性が損なわれる場合がある。

【0043】本発明の樹脂フィルム中で分散している膨潤性層状ケイ酸塩の形態は、配合前の膨潤性層状ケイ酸塩が有していたような、多数の層が積層して成る凝集構造とは全く異なる。すなわち、膨潤性層状ケイ酸塩の層が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性層状ケイ酸塩は樹脂フィルム中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、配合前の膨潤性層状ケイ酸塩に比べて著しく増大する。このような薄板状の膨潤性層状ケイ酸塩の分散状態は以下に述べる等価面積円直径[D]、分散粒子数[N]、アスペクト比(層長さ/層厚の比率)、平均層厚、最大層厚で表現される。

【0044】まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性層状ケイ酸塩の該像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、樹脂フィルム中に分散した膨潤性層状ケイ酸塩のうち、等価面積円直径[D]が2000Å以下である膨潤性層状ケイ酸塩の数の比率は30%以上であり、好ましくは40%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは60%以上である。等価面積円直径[D]が2000Å以下である比率が30%未満であると樹脂フィルムの機械的特性やガスバリア性の改良効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明の樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径[D]の平均値は3000Å以下であり、好ましくは2500Å以下であり、さらに好ましくは2000Å以下である。等価面積円直径[D]の平均値が3000Åより大きいと樹脂フィルムの機械的特性やガスバリア性の改良効果が十分でなくなり、また表面性や透明性も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

【0045】等価面積円直径[D]の測定は、顕微鏡な

どを用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性層状ケイ酸塩の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0046】また、分散粒子数[N]値を、樹脂フィルムの面積100 μm^2 における、膨潤性層状ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の[N]値は、40以上であり、好ましくは45以上であり、さらに好ましくは50以上であり、特に好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、樹脂フィルムを約50 μm ～100 μm 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が100 μm^2 の任意の領域に存在する膨潤性層状ケイ酸塩の粒子数を、用いた膨潤性層状ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域(面積は測定しておく)を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性層状ケイ酸塩の重量比率で除し、面積100 μm^2 に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値は樹脂フィルムのTEM写真等を用いることにより定量化できる。尚、膨潤性層状ケイ酸塩の重量比率とは、膨潤性層状ケイ酸塩に由来する樹脂フィルムの灰分率であってもよい。

【0047】また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層長さ/層厚の比の平均値であると定義すると、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。平均アスペクト比が10未満であると、得られる樹脂フィルムの機械的特性、ガスバリア性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0048】また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層厚みの平均値であると定義すると、樹脂フィルム中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚の上限値は300Å以下であり、好ましくは250Å以下であり、より好ましくは200Å以下である。平均層厚が300Åより大きいと、得られる樹脂フィルムの機械的特性、ガスバリア性への改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きい。

【0049】また、最大層厚を、樹脂フィルム中に薄板状に分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層厚みの最大値であると定義すると、膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚の上限値は、1000Å以下であり、好ましくは850Å以下

であり、より好ましくは700Å以下である。最大層厚が1000Åより大きいと、得られる樹脂フィルムの透明性や表面性が損なわれる場合がある。膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きい。

【0050】層厚および層長さは、樹脂フィルムを加熱溶解した後、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルムを、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0051】すなわち、いま上記の方法で調製したフィルム10の面方向に垂直な方向で約50μm～100μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の膨潤性層状ケイ酸塩を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0052】本発明の樹脂フィルムの製造方法は特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂及び／又はポリカーボネート樹脂に膨潤性層状ケイ酸塩が予め薄板状に均一微分散されて成る膨潤性層状ケイ酸塩含有樹脂を製造した後、フィルム化することによって得られる。

【0053】膨潤性層状ケイ酸塩が薄板状に均一微分散した膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂の製造方法は、例えば、(A)膨潤性層状ケイ酸塩と水を含有する膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を調製する工程、

(B)ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

【0054】上記の工程(A)に関し、膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を調製する方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は50000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0055】膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体には、必要に応じて水と任意の割合で相溶する極性溶媒が含有される。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレン

リコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせる用いても良い。

【0056】上記の方法で膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を調製する事によって膨潤性層状ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態に成る。本明細書において、膨潤性層状ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性層状ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。

【0057】上記工程(B)として、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程を行い得る。

【0058】ここで、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

【0059】重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分ではあるが、すでに詳述しているのでここでは省略する。

【0060】ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において膨潤性層状ケイ酸塩を含む膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は0.4(d1/g)未満であり、好ましくは0.35(d1/g)以下であり、より好ましくは0.30(d1/g)以下である。

【0061】上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。その様な方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となるポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、150℃付近からポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となるポリエステル樹脂を予めポリエステル樹脂の融点以上で熔融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪

拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。ポリエステル樹脂の解重合に用いられるジオール化合物としては、ポリエステル樹脂の重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコラート等の1種または2種以上を使用することが出来る。ポリエステル樹脂の解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料であるポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

【0062】膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体とポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを熔融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いて膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。

【0063】混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、ポリエステル樹脂の重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮重合して高分子量化する時（重合槽内等）等に添加混合することができる。混合の速度は、例えば、熔融状態または溶液にしたポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を一括混合する方法や、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を連続的または逐次的に添加する方法が挙げられる。その様に添加する場合、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体の添加速度は特に限定されないが、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー100重量部に対して、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を0.01～10.0重量部／分、好ましくは0.03～8.0重量部／分、より好ましくは0.05～6.0重量部／分で連続的にまたは逐次的に添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは80℃～280℃であり、より好ましくは80℃～250℃であり、更に好ましくは80℃～200℃である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは80℃以下であり、更に好ましくは50℃以下である。

【0064】以上、種々の方法で混合がなされ得るが、混合時、ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーは熔融

状態である方が生産性、系の取扱い性、無溶媒なので安全・環境・衛生面の点で好ましく、また、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を連続的・逐次的に添加する方法の方が膨潤性層状ケイ酸塩の分散性、得られる樹脂組成物の物性改良の点で好ましい。

【0065】上記工程（C）として、前記ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われるポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、熔融重縮合法あるいは固相重縮合法が挙げられる。

【0066】樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、熔融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、熔融重縮合反応あるいは固相重縮合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコラート等の1種または2種以上を添加して使用する。

【0067】高分子量化後の分子量は、フェノール／トラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl／g）であり、好ましくは0.30～1.8（dl／g）であり、より好ましくは0.30～1.5（dl／g）であり、更に好ましくは0.30～1.2（dl／g）なるように調整される。対数粘度が0.3（dl／g）未満であると機械的特性が低く、また2.0（dl／g）より大きいと熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0068】また、膨潤性層状ケイ酸塩が薄板状に均一微分散した膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂の製造方法は、例えば、（D）膨潤性層状ケイ酸塩と水を含有する膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、に続いて（E）ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、（F）ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法によって製造する事が好ましい。

【0069】工程（D）は上記の工程（A）と同一なのでここでは省略する。

【0070】工程（E）として、上記の膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体およびポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーとを混合する工程を行う。ここで、ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意味する。

【0071】ポリカーボネート樹脂の重合性モノマーとは、ビスフェノール類、及び炭酸エステル類ではあるが、すでに詳述しているのでここでは省略する。

【0072】また、ポリカーボネート樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において膨潤性層状ケイ酸塩-

水分散体が十分に均一分散できる程度の溶融粘度となる分子量を有するものを意味する。

【0073】上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されず、界面重合法、ビリジン法、エステル交換法いずれをも採用できるが、中では、エステル交換法による低重合体が好ましい。また、低重合体はポリカーボネート樹脂を解重合することによっても得られる。

【0074】膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体と重合性プレポリマーとの混合の方法は、上記工程（B）と同一なのでここでは省略する。

【0075】上記工程（F）として、ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。重合方法は特に限定されず、通常一般に行われるポリカーボネート樹脂の重合方法によってなし得るが、操作性等から、エステル交換法が好ましく採用される。エステル交換法では、炭酸ジエステル化合物を含む混合物に、ビスフェノール化合物を加えて、十分に攪拌しながら系を約 280 から 300℃付近にまで加熱して、溶融状態でエステル交換反応させる。エステル交換法に必要な触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の単体・酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコラート、フェノラートの他、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、有機チタン化合物、第 4 級アンモニウム塩等の 1 種または 2 種以上を添加して使用し得る。

【0076】高分子量化後の分子量は、テトラヒドロフラン（THF）溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、40℃で測定した重量平均分子量 M_w が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000～80,000、好ましくは 30,000～70,000 である。

【0077】上記の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有樹脂をフィルム化する方法は特に限定されず、例えば延伸法、Tダイ押出法または溶液流延法などが挙げられる。

【0078】本発明の樹脂フィルムには、該フィルムの機械的特性や透明性、表面性を損なわない程度であるならば、必要に応じて、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などの透明性熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィン系共重合体等のエラストマーを添加することができる。尚、マトリックス樹脂との親和性を得る目的で、前記のエラストマーは無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸化合物やグリシジルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物などで変性されていても良い。

【0079】また、本発明の樹脂フィルムには必要に応じて、滑剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候性付与剤、帯電防止剤などの添加剤を配合しても良い。

【0080】本発明の樹脂フィルムは、膨潤性層状ケイ酸塩を含有しない、他の任意のフィルムを積層させて積

層フィルムとする事も可能である。

【0081】前記の積層フィルムを製造する方法はとくに限定されないが、例えば、本発明の樹脂フィルムと他のフィルムを接着剤などで接着する方法、他のフィルム上で、本発明の樹脂フィルムを流延法によって形成させる方法、また、逆に、本発明の樹脂フィルム上で他のフィルムを流延法によって形成させる方法などが挙げられる。

【0082】本発明の樹脂フィルム中では、膨潤性層状ケイ酸塩が非常に細かく、かつ薄い板状で均一分散していることから、透明性を損なうことなく、バリア性を改善することができる。

【0083】本発明によって得られる樹脂フィルムは食品・飲料用包装材料、医療用包装材料、医薬用包装材料に用いられる他、磁気材料用途、電気材料用途、絶縁材料等の工業用材料としても利用できる。

【0084】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0085】実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）の NISSO-BHET を用いた（以降、BHET と称す）。

・2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル：和光純薬（株）製、和光 1 級品を用いた（以降、NDC と称す）。

・炭酸ジメチル：和光純薬（株）の炭酸ジメチルを用いた（以降、DMC と称す）。

・ビスフェノール A：三井化学（株）のビスフェノール A を用いた（以降、BPA と称す）。

・膨潤性層状ケイ酸塩：コープケミカル（株）のルーセントタイト SWN（合成ヘクトライト、底面間隔＝13 Å、以降、SWN と称す）および豊順洋行（株）のベンゲル HVP（ペントナイト、底面間隔＝13 Å、以降、ベンゲル HVP と称す）を用いた。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（分散状態の測定）厚み 50～100 μm の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子 JEM-1200 EX）を用い、加速電圧 80 kV で倍率 4 万～100 万倍で膨潤性層状ケイ酸塩の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N] 値）、等価面積円直径 [D] を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置 PIA IIII を用いて処理する事により測定した。

【0086】平均アスペクト比は個々の膨潤性層状ケイ

酸塩の層長と層厚の比の数平均値とした。〔N〕値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する膨潤性層状ケイ酸塩の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性層状ケイ酸塩に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を〔N〕値とした。

【0087】平均層厚は個々の膨潤性層状ケイ酸塩の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性層状ケイ酸塩の層厚の中で最大の値とした。

【0088】分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で

〔N〕値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて $250\sim 300^\circ\text{C}$ で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0089】板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

【0090】また、等価面積円直径〔D〕はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

（フィルムの膜厚）サンコウ電子研究所（株）の電磁式膜厚計；SP-1100Dを用いて、フィルムの膜厚を測定した。

（引張特性）JISK7127に従い、 25°C において、膜厚が約 $100\mu\text{m}$ の樹脂フィルムの引張速度 500mm/s での引張弾性率を測定した。引張弾性率は値が大きいほど好ましい。

（中心線平均粗さ）東京精密（株）の表面粗さ計；surfcom1500Aを用いて、中心線平均粗さを測定した。中心線平均粗さは、値が小さいほど平滑であるので好ましい。

（透明性）樹脂フィルムの透明性は、ヘーズ（曇り）で評価した。日本電色工業（株）のヘーズ測定器；濁度計A300を用いて、JISK7105に従ってフィルムのヘーズを測定した。ヘーズは値が小さいほど、透明で

あるので好ましい。

（酸素透過率）日製産業（株）の酸素透過率測定装置OXTRANを用いて、膜厚が約 $25\mu\text{m}$ の樹脂フィルムの酸素透過率をJISK7126に従って測定した。酸素透過率が値が小さいほど、バリア性が良好であるので好ましい。

（透湿度）日製産業（株）の透湿度測定装置PERMATRANを用いて、JISK7126に従って測定した。透湿度は値が小さいほどバリア性が良好であるので好ましい。

（灰分率）膨潤性層状ケイ酸塩（または膨潤性層状ケイ酸塩）に由来する、樹脂フィルムの灰分率は、JISK7052に準じて測定した。

（製造例1）イオン交換水 4000g と 120g のSWNを湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000rpm 、 20 分間攪拌して混合することによって、SWNが約 $3\text{wt}\%$ 含有された膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

【0091】反応器に 3300g のBHETを投入し、乾燥窒素気流下、 140°C で攪拌しながら溶融させた。次いで系を $130\sim 180^\circ\text{C}$ に保ち、 $150\sim 200\text{rpm}$ で攪拌しながら膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加する事によって、BHETと膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 2000g/時間 である。蒸発する水は系外に流出させた。

【0092】膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体を添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 $220\sim 240^\circ\text{C}$ になり、添加した膨潤性層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約 $70\sim 80\%$ が系外に流出したことを確認した後、 5.0g のヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブAO60、以降AO60と称す）および 0.5g の三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を投入し、系を更に 280°C に昇温した。昇温後、系を減圧（ $0.5\sim 5.0\text{torr}$ ）して溶融重縮合を行う事によって膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂a-1を得た。原料の使用量は表1に示す（製造例2～6も同様）。

【0093】

【表1】

| 製造例 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------|-----------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 記号 | | | a-1 | a-2 | a-3 | a-4 | a-5 | a-6 |
| 膨潤性ケイ酸塩 —水分散体 | イオン交換水 | g | 4000 | 1300 | 1300 | 4000 | 1800 | 1300 |
| | メタノール | g | | | 250 | | | |
| | ルセンタイトSWN | g | 120 | | | 120 | | |
| | ベンゲルHVP | g | | 120 | 120 | | 120 | 120 |
| | 添加速度 | g/h | 2000 | 1200 | 1400 | 1800 | 1400 | 900 |
| 重合性 プレポリマー | BHET | g | 3300 | 3300 | 3300 | | | |
| | NDC | g | | | | 2500 | 2500 | |
| | EG | g | | | | 1600 | 1600 | |
| | DMC | g | | | | | | 2000 |
| | BPA | g | | | | | | 2250 |
| 重合 | | | 熔融重合 | | | | | |

(製造例2) イオン交換水の量を1300gとし、SWNの代わりに120gのベンゲルHVPを用いた以外は製造例1と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂a-2を得た。ただし、膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体の添加速度は約1200g/時間とした。

(製造例3) 750gのイオン交換水と250gのメタノールとの混合溶媒と120gのHVPを高速攪拌機ホモジナイザー(日本精機(株))を用いて、5000rpm、15分攪拌・混合した。ついで550gのイオン交換水を追加して、更に5000rpm、25分間攪拌することによって、膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を得た。上記の膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を用いて実施例1と同様の方法で膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂a-3を得た。ただし、膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体の添加速度は約1400g/時間とした。

(製造例4) 製造例1と同様の方法で膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を調製した。

【0094】反応器に、2500gのNDC、1600gのEG、5.0gのAO60および0.6gのTi(OBu)₄を投入し、反応温度約190℃で約3時間攪拌して、NDCとEGをエステル交換させた。その後230～250℃に保ち、100～180rpmで攪拌しながら、膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を添加混合した。添加速度は、約1600g/時間であった。

【0095】添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220～240℃になり、添加した膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、0.5gのSb₂O₃を投入し、系を更に280℃に昇温した。昇温後、系を減圧(0.5～5.0torr)して熔融重縮合を行う事によって膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂a-4を得た。

(製造例5) イオン交換水の量を1800gとし、SWNの代わりに120gのベンゲルHVPを用いた以外は製造例4と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂a-5を得た。ただし、膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体の添加速度は約1400g/時間であった。

(製造例6) 1300gのイオン交換水と120gのHVPを湿式ミルを用いて5000rpm、20分間攪拌して混合することによって、HVPが約8.5wt%含有された膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を得た。

【0096】反応器に2250gのBPA、2000gのDMC、19gのジブチルスズオキシドを投入し、温度160℃、圧力7kg/cm²、窒素雰囲気下中で反応させることによって、DPAのビスメチル炭酸エステルを調製した。次いで、系を180rpmで激しく攪拌しながら、上記の膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を徐々に添加する事によって、BPAのビスメチル炭酸エステルと膨潤性層状ケイ酸塩—水分散体を混合した。添加速度は約900g/時間であった。蒸発する水は系外に流出させた。

【0097】次いで、反応温度230℃～240℃、1torr以下で熔融重縮合させる事によって、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂a-6を得た。

(製造例7) 反応器に3300gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら熔融させた。系内の温度が約220～240℃になった時点で、5.0gのAO60と0.5gのSb₂O₃を投入し、280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5～5.0torr)して熔融重縮合してポリエチレンテレフタレート樹脂b-1を得た。原料の使用量は表2に示す(製造例7～13も同様)。

【0098】

【表2】

| 製造例 | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|------------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| 記号 | | b-1 | b-2 | b-3 | b-4 | b-5 | b-6 | b-7 |
| イオン交換水 | g | | | | | | | |
| EG | g | | | 1500 | | | | |
| ルーセントイトSWN | g | | 120 | 120 | | 120 | | 120 |
| BHET | g | 3300 | | 3300 | | | | |
| PET | g | | 2500 | | | | | |
| NDC | g | | | | 2500 | | | |
| EG | g | | | | 1600 | | | |
| PEN | g | | | | | 2500 | | |
| DMC | g | | | | | | 2000 | |
| BPA | g | | | | | | 2250 | |
| PC | g | | | | | | | 2500 |
| 製法 | 重合 | ○ | | ○ | ○ | | ○ | |
| | 混練 | | ○ | | | ○ | | ○ |

(製造例 8) 2500 g のポリエチレンテレフタレート樹脂 (製造例 7 と同様の方法で得られた) と 120 g の SWN および 5.0 g の AO60 を、2 軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、LABOTEX30) で、温度 250 ~ 270 °C、回転数 100 r p m の条件で熔融混練して、組成物 b-2 を得た。

(製造例9) 1500gのEGと120gのSWNを湿式ミルを用いて5000rpm、20分間攪拌して混合した。

【0099】反応器に3300gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら熔融させた。次いで系を130~180℃に保ち、150~200rpmで攪拌しながら上記混合物を添加した。添加終了後、約220~240℃に昇温した後、5.0gのAO60と0.5gのSb₂O₃を投入し、280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行い組成物b-3を得た。

(製造例 10) 反応器に、2500 g の NDC、160 g の EG、5.0 g の AO60 および 0.6 g の $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約 190℃ で約 3 時間攪拌した。系内の温度が約 220~240℃ になった時点で、0.5 g の Sb_2O_3 を投入し、280℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 torr) して熔融重縮合を行う事によってポリエチレンナフタレート樹脂 b-4 を得た。

(製造例 11) 2500 g のポリエチレンナフタレート樹脂 (製造例 10 と同様の方法で得られた) と 120 g の SWN および 5.0 g の AO60 を、製造例 8 と同様に熔融混練して、組成物 b-5 を得た。

(製造例 12) 反応器に 2250 g の BPA、2000 g の DMC、19 g のジブチルスズオキシドを投入し、温度 160℃、圧力 7 kg/cm²、窒素雰囲気下中

で反応させることによって、DPAのビスメチル炭酸エステルを調製した。次いで、反応温度230℃~240℃、1 torr以下で熔融重合させる事によって、ポリカーボネート樹脂b-6を得た。

(製造例 13) 2500 g のポリカーボネート樹脂 (製造例 12 と同様の方法で得られた) と 120 g の SWN および 5.0 g の AO60 を、2 軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、LABOTEX30) で、温度 270~300℃、回転数 100 rpm の条件で熔融混練して、組成物 b-7 を得た。

(実施例 1 ~ 5) 膨潤性層状ケイ酸塩含有樹脂 (a-1 ~ a-5) を乾燥 (130℃、5時間) した後、Tダイを有する押出機により 280℃で押出を行い、急冷固化してアモルファスのシートを得た。得られたシートを、加熱ロールと冷却ロールの間で、80℃で縦方向に 3.7 倍、95℃で横方向に 3.8 倍延伸した。次いで、延伸後のフィルムを 200℃で熱処理を行う事によって、膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムを得、評価した。評価結果は、実施例 1 ~ 3 は表 3 に、実施例 4, 5 は表 4 に示す。

【0 1 0 0】

【表 3】

| | | 調査年 | | | | | | 比較年 | | |
|--------------|---------------|---|------|------|------|------|-----|-----------|----------|-----|
| | | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
| | | a-1 | a-2 | a-3 | b-1 | b-2 | b-3 | | | |
| 調査年レイ・調査含有期間 | | | | | | | | | | |
| 調査年 | 10月52009 Aの比率 | % | 99 | 82 | 64 | | | 0 | | |
| | 10月平均値 | A | 150 | 720 | 1050 | | | 16500 | 12300 | |
| | 母体アスベスト | | 33 | 53 | 106 | 調査年 | | 1.5(+1) | 3.5(+1) | |
| | 分粒粒子量 | 個/100m ³ ・m ³ ・m ³ | 784 | 208 | 113 | | | | | |
| | 平均値 | A | 28 | 60 | 115 | | | 8500(+2) | 2600(+2) | |
| 調査年 | 最大値 | A | 55 | 150 | 460 | | | 28000(+2) | 8800(+2) | |
| | 分散率 (JISG933) | wt% | 4.58 | 4.52 | 4.55 | | | 6 | 4.62 | 4.5 |
| | 分散率 (JISG933) | wt% | 330 | 640 | 580 | 420 | | 425 | 446 | |
| | 中心値 + 分散率 | wt% | 29 | 22 | 34 | 20 | | 306 | 268 | |
| | ヘイズ (JISG105) | % | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.0 | | 27.8 | 22.0 | |
| 調査年 | 分散率 (JISG112) | wt% | 12.8 | 18.6 | 23.4 | 48.5 | | 48.0 | 48.0 | |

(※1): 振洗に分離しなかったため、分散粒子の重量/體積比とした。

(*)2: 振式に分離しなかったで、分衆む子の電位の数平均値とし

(*)3: 塩化に分散しなかったので、分離基子の重量の最大値とした。

【0101】

【表4】

| | | | 実施例 | | 比較例 | |
|-------------|------------------|-----------------------------|------|------|------|-----------|
| | | | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 膨潤性ケイ酸塩含有樹脂 | | | a-4 | a-5 | b-4 | b-5 |
| 評価 結果 | [D] ≤ 2000 Å の比率 | % | 98 | 83 | 未測定 | 0 |
| | [D] の平均値 | Å | 230 | 860 | | 16100 |
| | 平均アスペクト比 | | 45 | 88 | | 1.5(*1) |
| | 分散粒子数 | 個/100 μm ² ・wt% | 653 | 186 | | 1 |
| | 平均層厚 | Å | 35 | 80 | | 8300(*2) |
| | 最大層厚 | Å | 65 | 350 | | 35000(*3) |
| | 灰分率(JISK7052) | wt% | 4.58 | 4.52 | 0 | 4.61 |
| | 引張弾性率(JISK7127) | kg/mm ² | 710 | 785 | 580 | 590 |
| | 中心線平均粗さ | nm | 20 | 22 | 20 | 298 |
| | ヘーズ(JISK7105) | % | 1.3 | 1.5 | 1.0 | 27.4 |
| | 酸素透過率(JISK7128) | cc/m ² ・24hr・atm | 16.4 | 22.5 | 47.1 | 46.0 |

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例6) 1000gの塩化メチレンに200gの膨潤性ケイ酸塩含有樹脂a-6を十分に溶解させた。基板上で該塩化メチレン溶液を流延し、室温から70℃で溶媒を乾燥した。乾燥後、基盤からフィルムを剥離し、更に、100℃で5分、130℃で15分、150℃で1

5分という条件で熱処理する事によって、膨潤性層状ケイ酸塩を含有する樹脂フィルムを得た。評価は実施例1と同様に行った。評価結果は表5に示す。

【0102】

【表5】

| | | | 実施例 | 比較例 | |
|-------------|------------------|----------------------------|------|------|-----------|
| | | | 6 | 6 | 7 |
| 膨潤性ケイ酸塩含有樹脂 | | | a-6 | b-6 | b-7 |
| 評価 結果 | [D] ≤ 2000 Å の比率 | % | 96 | 未測定 | 0 |
| | [D] の平均値 | Å | 260 | | 14900 |
| | 平均アスペクト比 | | 40 | | 1.5(*1) |
| | 分散粒子数 | 個/100 μm ² ・wt% | 513 | | 1 |
| | 平均層厚 | Å | 42 | | 8100(*2) |
| | 最大層厚 | Å | 75 | | 32000(*3) |
| | 灰分率(JISK7052) | wt% | 4.55 | 0 | 4.61 |
| | 引張弾性率(JISK7127) | kg/mm ² | 263 | 188 | 590 |
| | 中心線平均粗さ | nm | 20 | 20 | 322 |
| | ヘーズ(JISK7105) | % | 1.3 | 1.0 | 29.8 |
| | 透湿度(JISZ0208) | g・cm ² ・24hr | 18.6 | 45.5 | 45.0 |

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(比較例1～5) 実施例1と同様の方法で、製造例7～11で得られた樹脂(b-1～b-5)をフィルム化し、評価した。結果は、比較例1～3は表3に、比較例4、5は表4に示す。

【0103】 比較例において、SWNをμmレベルの粒子で分散しただけでは、バリア性は全く改善されず、さらに透明性が損なわれた。

(比較例6、7) 実施例6と同様の方法にて、製造例12、13で得られた樹脂b-6、b-7をフィルム化し、評価した。結果は表5に示す。

【0104】 比較例において、SWNをμmレベルの粒子で分散しただけでは、バリア性は全く改善されず、さらに透明性が損なわれた。

【0105】

【発明の効果】 以上詳述したように、有機金属化合物等で処理をしない無処理の膨潤性層状ケイ酸塩を用い、元々薄板状の単位層が多数積層し、凝集体を形成して存在している膨潤性層状ケイ酸塩のμmレベルの粒子から層を分離劈開し、非常に多数の極微小なÅレベルの薄板状粒子に細分化し、それらをポリエステル樹脂及び/又は

ポリカーボネート樹脂中で個々独立に均一分散させる事によって得られる、ポリエステル樹脂及び又はポリカーボネート樹脂および微小薄板状の膨潤性層状ケイ酸塩を

含有する樹脂フィルムは、着色の心配が無く、かつ透明性など元々備えている特性を損なわずにバリア性を改良することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA45 AA46 AA48 AA50
 AB26 AB30 AD06 AF08 AF30
 AH04 AH12 AH14 BC01
 4J002 CF001 CF041 CF051 CF061
 CF071 CF081 CF161 CC001
 CC011 CC021 DI006 DI056
 FA016 GB01 CC02 CC00
 CC01 CS00